Halleffekt und Leitfähigkeit des Schwefelsilbers

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
Erlangen

vorgelegt von

Friedrich Klaiber
aus Waiblingen i. Württbg.

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juli 1929

1 9 2 9

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

29:350

Dekan: Univ.-Prof. Dr. R. Reiger
Referent: Univ.-Prof. Dr. B. Gudden



Sonderdruck aus „Annalen der Physik“
5. Folge, Band, 3, Heft 2. 1929

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 167

An Schwefelsilberplatten verschiedener Herstellung und einwandfreier chemischer Zusammensetzung wird für beide Modifikationen des Ag_2S ein Halleffekt sichergestellt. Hallkonstante und Leitfähigkeit werden im Temperaturbereich von 160—225° C gemessen; die an verschiedenartigen Platten erhaltenen Werte stimmen innerhalb einiger Prozent überein. Bei der Umwandlung des rhombischen β-Ag_2S in das reguläre α-Ag_2S bei 179° nimmt die Hallkonstante von 20 cm^3/Amp.sec auf rund $^1/_{35}$ ihres vorherigen Wertes ab (0,6 cm^3/Amp.sec), die Leitfähigkeit von 1,5 $Ohm^{-1} cm^{-1}$ auf rund das 310 fache zu; α-Ag_2S hat am Umwandlungspunkt eine Leitfähigkeit von $4{,}7 \cdot 10^2$ $Ohm^{-1} cm^{-1}$, also rund 100 mal größer als die bestleitenden Schmelzelektrolyte. Das Produkt aus Hallkonstante und Leitfähigkeit liegt für beide Ag_2S-Modifikationen innerhalb der bei Metallen beobachteten Grenzen.

Bei festem, regulärem Jodsilber (α-AgJ) kann kein Halleffekt beobachtet werden.

Die Bedeutung dieser Messungen für die Frage des Leitungsvorganges im Schwefelsilber wird besprochen.

Inhalt: § 1. Die Fragestellung. — § 2. Der Halleffekt in Halbleitern. — § 3. Die Herstellung der Versuchsplatten. — § 4. Die Messungsgrundlagen. — § 5. Die Ausführung der Messungen. — § 6. Die Meßergebnisse und ihre Kritik. — § 7. Ergänzende Messungen an Jodsilber. — § 8. Schlußfolgerungen.

---

§ 1. Die Fragestellung

Als Halbleiter oder variable Leiter werden solche feste Stoffe bezeichnet, deren Leitfähigkeit gegenüber der der Metalle

und Legierungen bei tiefen Temperaturen klein ist, aber mit steigender Temperatur stark wächst. Die Leitung erfolgt bei einem kleineren Teil durch Ionen, in seltenen Fällen gleichzeitig durch Elektronen und Ionen (gemischte Leitung).

Bei den Elektronenleitern wird die starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im wesentlichen durch eine Änderung der Konzentration an Leitungselektronen gedeutet, bei den Ionenleitern durch eine Änderung sowohl der Ionenbeweglichkeit, als auch des Bruchteiles der im Gitter nicht mehr fest gebundenen Ionen.

Eine besondere Beachtung hat unter diesen Halbleitern seit Jahrzehnten das Schwefelsilber (Ag_2S) gefunden. Mit völlig widersprechenden Ergebnissen ist die metallisch schwarz aussehende und bei höherer Temperatur bemerkenswert gut leitende Verbindung von Faraday, Hittorf, Baedeker, Streintz u. a. untersucht worden. In den letzten Jahren ist die lang umstrittene Frage nach der Leitungsart in Schwefelsilber durch Tubandt[1]) und seine Mitarbeiter in gewissem Sinne abschließend dahin beantwortet worden: Das oberhalb des Umwandlungspunktes (179°) beständige, regulär kristallisierende α-Ag_2S ist reiner Ionenleiter, das unterhalb des Umwandlungspunktes beständige, rhombische β-Ag_2S dagegen ein gemischter Leiter, d. h. ein Leiter, in dem die Stromleitung sowohl elektrolytisch, als auch metallisch erfolgt. Auf Grund sehr genau und zuverlässig erscheinender Überführungsmessungen geben Tubandt und seine Mitarbeiter an, daß im α-Ag_2S eine mindestens 99,96 Proz. der durchfließenden Elektrizitätsmenge entsprechende Silbermenge kathodisch abgeschieden wird, während in β-Ag_2S die Silberabscheidung geringer ist, beispielsweise bei 170° nur etwa 80 Proz. der hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge entspricht. Mit sinkender Temperatur nimmt im β-Ag_2S der elektrolytische Anteil zu. Bei 0° wird praktisch *nur* noch elektrolytische Leitung festgestellt. Der verhältnismäßige Anteil der beiden Leitungsarten ist merkwürdigerweise auch von der angelegten Spannung

---

1) C. Tubandt u. S. Eggert, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **117**. S. 48. 1921; C. Tubandt u. G. Schibbe, ebenda **117**, S. 1. 1921; C. Tuband u. H. Reinhold, ebenda **160**. S. 222. 1927.

abhängig; sehr deutlich tritt diese Abhängigkeit bei niedriger Temperatur in Erscheinung.[1]) In überzeugender Weise zeigen Tubandt und seine Mitarbeiter, daß die älteren Arbeiten am Schwefelsilber im wesentlichen durch zwei Fehlerquellen beeinträchtigt werden: 1. Die Verwendung unreinen Materials und 2. vor allen Dingen die Nichtverhinderung der elektrolytischen Bildung feiner Silberfäden.

Rätselhaft bleibt aber trotz der Tubandtschen Arbeiten die absolute Höhe der elektrischen Leitfähigkeit. Einwandfreie Leitfähigkeitsmessungen an Schwefelsilber liegen bisher nicht vor, doch lassen ältere[2]), durch die vorliegende Untersuchung größenordnungsmäßig bestätigte Messungen erkennen, daß die Leitfähigkeit des festen α-Ag_2S die der bestleitenden Salzschmelzen um zwei Zehnerpotenzen übertrifft! Es errechnen sich deshalb unwahrscheinlich hohe Ionenbeweglichkeiten, selbst bei Annahme vollständiger Dissoziation.

Das Ziel vorliegender Untersuchung war, einen weiteren Beitrag zum Mechanismus dieser merkwürdigen Elektrizitätsleitung zu bringen. Es wurde daher nach einem Halleffekt gesucht und seine Temperaturabhängigkeit, sowie die der Leitfähigkeit untersucht.

Auf Grund der Tubandtschen Angaben konnte vermutet werden, daß beim teilweise metallisch leitenden β-Ag_2S ein von der Temperatur abhängiger Halleffekt vorliege, während beim α-Ag_2S mit reiner Ionenleitung ein solcher fehle. Die Ergebnisse waren bemerkenswerterweise zum Teil andere. Zum Vergleich wurden mehr beiläufig auch Messungen an Jodsilber gemacht, das sowohl in seiner regulären α-Form (beständig oberhalb 144,6^0) wie in seiner hexagonalen β-Form nach Tubandt ausschließlich Ionenleiter ist.

Sowohl bei AgJ als auch bei Ag_2S wandert nach Tubandt praktisch nur das Ag-Ion.

---

1) C. Tubandt u. H. Reinhold, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **160**. S. 222. 1927.

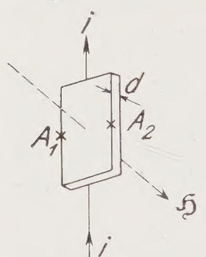
2) K. Baedeker, Ann. d. Phys. [4] **22**. S. 749. 1907 (im Gegensatz zu einer von Tubandt bevorzugten, neueren Arbeit von Urasow, vgl. S. 247).

§ 2. Der Halleffekt in Halbleitern

Die Hallspannung P wird durch die Beziehung

$$P = R \cdot \frac{i \cdot \mu \mathfrak{H}}{d} \qquad (1)$$

dargestellt. Hier bedeutet d die Dicke in Zentimeter einer vom Primärstrom i Ampere durchflossenen Platte; P die in einem transversalen Magnetfeld $\mathfrak{H}$ Amp. Wdgn/cm ($\mathfrak{H} \perp$ Plattenebene) bestehende Potentialdifferenz in Volt zwischen zwei ohne Magnetfeld äquipotentialen Punkten A_1 und A_2 der Plattenränder (vgl. Fig. 1); μ ist die absolute Permeabilität, also für das Vakuum $1{,}256 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Voltsec}}{\text{Amp.cm}}$; R ist die sogenannte Hallkonstante mit der Dimension $\frac{\text{cm}^3}{\text{Amp.sec}}$. Der Zahlenwert von R für verschiedene Stoffe unterscheidet sich bis zu acht Zehnerpotenzen. Es besteht aber erfahrungsgemäß für Metalle wie Halbleiter ein einfacher Zusammenhang zwischen Hallkonstante R und Leitfähigkeit $\varkappa$. Es ist nämlich $R \cdot \varkappa$ nahezu konstant. Wenn wir von Metallen mit ausgesprochenen magnetischen Besonderheiten wie Eisen oder Wismut absehen, ist $R \cdot \varkappa$ für Metalle im Mittel 40; für MoS_2 wird 72[1]), für Graphit 82[1]), für CuJ 12[2]), für Te 20[3]) angegeben. Diese Übereinstimmung kann angesichts der um viele Zehnerpotenzen verschiedenen R-Werte befriedigen.



Platte für Halleffektsmessung
Fig. 1

Eine in allen Teilen befriedigende Theorie des Halleffektes ist bisher nicht gegeben. Besondere Schwierigkeiten macht bei Annahme nur eines Leitungsträgers (Elektronen) das wechselnde Vorzeichen des Effekts.

In jüngster Zeit ist allerdings auf Grund der Sommerfeldschen[4]) Theorie der metallischen Leitung von Peierls[5]) ein Erklärungsversuch für die Verschiedenheit des Vorzeichens gegeben.

1) J. Königsberger u. G. Gottstein, Phys. Ztschr. **14**. S. 232. 1913.
2) K. Baedeker u. K. Steinberg, Ann. d. Phys. **35**. S. 1011. 1911.
3) H. Kamerlingh Onnes und B. Beckmann, Comm. Leiden Nr. 129a, c, 130c. 1912.
4) A. Sommerfeld, Ztschr. f. Phys. **47**. S. 43. 1928.
5) R. Peierls, Ztschr. f. Phys. **53**. S. 255. 1929.

Sowohl nach den klassischen Theorien [Riecke[1]), Drude[2]), Lorentz-Gans[3])] als auch nach der eben erwähnten neuen, ist R umgekehrt proportional der Elektronenkonzentration.[4]) Die Werte in der alten und neuen Theorie unterscheiden sich lediglich um einen geringfügigen Zahlenfaktor.

Für die experimentelle Erfahrung, daß $R \cdot \varkappa$ nahezu konstant ist, geben alte und neue Theorie eine übereinstimmende Deutung. Die Leitfähigkeit soll nämlich ebenfalls proportional der Elektronenkonzentration sein. Diese Konzentration fällt deshalb bei der Produktbildung heraus. Da die Halbleiter nach der üblichen Auffassung durch geringe Elektronenkonzentration ausgezeichnet sind, haben sie hohe Hallkonstanten.

Ebenso wie bei *verschiedenen* Stoffen reziproker Gang von Hallkonstante und Leitfähigkeit vorhanden ist, so auch bei einem und demselben Stoff mit großer Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, wenn etwa bei verschiedenen Temperaturen gemessen wird. Es sei beiläufig erwähnt, daß die Konstanz des Produktes $R \cdot \varkappa$ von Baedeker[5]) und Steinberg[6]) sogar an einem und demselben Stoffe bei konstanter Temperatur geprüft werden konnte, nämlich an dünnen Schichten von jodhaltigem Kupferjodür bei Veränderung der Jodkonzentration.

Das Auftreten eines Halleffektes gilt gemeinhin als Kennzeichen einer Elektronenleitung. In der Tat sind alle Versuche an Elektrolyten einen Halleffekt nachzuweisen nach sorgfältiger Vermeidung von Fehlerquellen ergebnislos verlaufen. Theoretisch ist die Frage eines Halleffekts an flüssigen

---

1) E. Riecke, Wied. Ann. **66**. S. 545. 1898.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. **1**. S. 566 und **3**. S. 369. 1900.

3) H. Lorentz, Versl. Akad. v. Wetensch. zu Amsterdam **13**. S. 493. 1905; R. Gans, Ann. d. Phys. **20**. S. 293. 1906.

4) $1/R$ hat im internation. Maßsystem die Dimension $\frac{\text{Amp.sec}}{\text{cm}^3}$; im e. m. „absoluten“ Maßsystem die Dimension $\text{cm}^{-5/2} \cdot \text{g}^{1/2}$, d. h. ebenfalls Elektrizitätsmenge durch Volumen. Der Zahlenwert von R ist im „absoluten“ Maßsystem 10 mal größer als im hier benutzten internationalen.

5) K. Baedeker, Ann. d. Phys. **29**. S. 581. 1909.

6) K. Steinberg, Ann. d. Phys. **35**. S. 1011. 1911.

Elektrolyten verschiedentlich behandelt worden.[1]) Donnan kommt zum Ergebnis, daß an flüssigen Elektrolyten nur unter Anwendung sehr starker Magnetfelder (30000 Amp.Wdg./cm) und hoher Feldstärken (10^4 Volt/cm) ein Halleffekt nachgewiesen werden könne.

Nach der Donnanschen Rechnung ist die Hall„feldstärke“:

$$\frac{P_H}{z} = w \cdot Q \left(u_+ - u_-\right) \cdot \mu \cdot \mathfrak{H} \cdot \frac{P_i}{x}, \tag{2}$$

wobei

$\frac{P_i}{x}$ das Potentialgefälle des Primärstromes in Volt/cm,

$\mathfrak{H}$ das transversale Magnetfeld in Amp.Wdg./cm,

w die Ionenwertigkeit,

Q der bewegliche Bruchteil der Gesamtionenzahl.

u_+ und u_- die Ionenbeweglichkeiten in cm/sec|Volt/cm bedeuten.

Im Falle einwertiger Ionen und Wanderung sämtlicher Ionen ist also $w \cdot Q = 1$.

Da bei festen Elektrolyten meist nur eine Ionenart wandert, liegen die Verhältnisse an sich für den Nachweis einer Hallspannung etwas günstiger, als bei den von Donnan behandelten flüssigen Elektrolyten, aber auch hier zeigt ein Überschlag, daß beobachtbare Hallspannungen nur bei unglaubhaft hohen Ionenbeweglichkeiten oder untunlich hohen elektrischen und magnetischen Feldstärken zu erwarten sind.

Die Verhältnisse bei „gemischter Leitung“ sind noch nie theoretisch behandelt worden und sichere Voraussagen werden sich auch wohl kaum machen lassen, ehe nicht bei rein metallischer Leitung wirkliche Klarheit über die galvanomagnetischen Erscheinungen gewonnen ist.

Macht man die, nach dem vorher gesagten, vermutlich richtige Annahme, daß nur der elektronische Stromanteil einen beobachtbaren Halleffekt liefert, so ist zu erwarten, daß die beobachteten Hallspannungen um so kleiner sind, je größer der Ionenanteil des Stromes ist.

---

1) F. G. Donnan, Phil. Mag. [5] **46**. S. 465. 1898; Van Everdingen, Journ. d. Phys. [3] **10**. S. 216. 1901; J. Larmor, Aether and Matter. S. 300. Cambridge 1900.

Könnte man die Ionen festfrieren, während die Zahl und Beweglichkeit der Elektronen unverändert bliebe, so wäre

$$P = \frac{i \cdot \mu \cdot \mathfrak{H}}{d} \cdot R\,,$$

wo i der Elektronenstrom ist und R die für einen entsprechend schlechten Elektronenleiter zutreffende Größe hat.

Überlagert sich nun eine Ionenleitung, so wird R erstens *scheinbar* verkleinert, da ja nur ein Bruchteil des gemessenen Gesamtstromes i für die Hallspannung wirksam ist; zweitens wird R aber auch tatsächlich herabgesetzt, weil die verbesserte innere Leitfähigkeit einen Spannungsausgleich erleichtert. Die unter Einsetzen des gesamten Primärstromes berechneten *scheinbaren* Werte der Hallkonstanten sind in dieser Mitteilung durchweg mit R' bezeichnet.

Die scheinbare Verkleinerung von R ist übrigens bei der Bildung des Produktes $R \cdot \varkappa$ bedeutungslos, da die maßgebende Leitfähigkeit im gleichen Verhältnis bei Einsetzen des Gesamtstromes zu groß gemessen wird. Dagegen kann die tatsächliche Minderung von R und auch $R \cdot \varkappa$ vorerst nicht abgeschätzt werden. Eine Temperaturabhängigkeit dieses Produktes wird man mit einer Verschiebung des Verhältnisses von Ionen- und Elektronenleitung in Beziehung setzen dürfen.

§ 3. **Die Herstellung der Versuchsplatten**

Die älteren Untersuchungen der Leitungsart und der Leitfähigkeit von Schwefelsilber sind deshalb zum großen Teil zu Fehlergebnissen gelangt, weil das zur Verwendung gelangende Material nicht den für solche Untersuchungen erforderlichen Reinheitsgrad besaß. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde von vornherein Gewicht auf größte Reinheit gelegt. Tubandt hat im einzelnen die Vorsichtsmaßregeln zur Erlangung eines reinen, einwandfreien Materials angegeben.[1]) Wir haben uns an diese Vorschriften gehalten.

Als Versuchsplatten kamen solche aus gepreßtem Pulver und aus geschmolzenem, grobkristallinem Material zur Verwendung, nebenbei auch dünne Schichten auf Glas. Die Her-

---

1) C. Tubandt, S. Eggert u. G. Schibbe, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **117**. S. 1. 1921.

stellung des Ag_2S-Pulvers, das zur Pressung und Schmelzung benutzt wurde, erfolgte in folgender Weise: In eine wäßrige $AgNO_3$-Lösung wurde Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Umwandlung eingeleitet, der Niederschlag im Glasfilter filtriert, mehrmals gewaschen, vorsichtig und gut getrocknet und schließlich in der Reibschale fein zerrieben. Zur Herstellung der *gepreßten* Platten wurde das Pulver nicht weiter bearbeitet, sondern in einer Hohlform von passender Größe mittels einer Handpresse einem Druck von etwa 3000 kg pro Quadratzentimeter ausgesetzt. Das grobkristalline Material wurde durch Schmelzung im elektrischen Ofen gewonnen. Die Erhitzung erfolgte im reinen, trockenen Stickstoffstrom, die Abkühlung im mit Phosphorpentoxyd getrockneten Schwefelwasserstoffstrom. Mit der Temperatur wurde nur einige Grad über den Schmelzpunkt (815° C) gegangen und nur so lange, daß eben Schmelzung eingetreten war. Dabei geht etwa noch im Überschuß vorhandener Schwefel nach Tubandts Erfahrung vollständig weg. Ferner wurden an zwei Platten, an denen der Halleffekt gemessen wurde, eine Elektrolyse vorgenommen, um sie von etwaigem, analytisch nicht mehr nachweisbarem Silberüberschuß zu befreien. Die Platten aus gepreßtem Pulver brachen bei Beanspruchung auf Biegung, während die grobkristallinen bemerkenswert plastisch waren. Äußerlich sahen beide Arten ganz gleich aus. Die Dichte des grobkristallinen Materials war 7,0 g/cm³.

Für die endgültigen Messungen wurden folgende 7 Platten benutzt:

Platte Nr.	Herkunft des Ag_2S	Behandlung	Plattendicke in cm	
1	selbst hergestellt	gepreßt	0,094	
2	"	"	0,087	
3	von Schuchardt bezogen	"	0,066	
4	selbst hergestellt	geschmolzen	0,101	
5	"	"	0,151	sehr grobkristallin
6	"	"	0,163	sehr grobkristallin
7	von Schuchardt bezogen	"	0,145	

Von den selbsthergestellten Platten wurde durch Herrn Privatdozent Dr. R. Scholder, hier, eine Analyse durchgeführt,

für deren mühevolle Ausführung ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Er fand im Mittel mehrerer Bestimmungen an Stelle des theoretischen Wertes von

12,94 Proz. S und 87,06 Proz. Ag,
13,06 Proz. S und 86,89 Proz. Ag,

d. h. innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung; allenfalls besteht die Möglichkeit eines geringen Schwefelüberschusses.

§ 4. Die Messungsgrundlagen

a) Halleffekt

Die Tatsache, daß wie in vielen festen Elektrolyten, so auch in Ag_2S beim Stromdurchgang sich das Metall nicht in kompakter Form an der Kathode abscheidet, sondern in Form feiner Fäden von der Kathode zur Anode wächst und dadurch im Elektrolyten einen metallischen Kurzschluß erzeugt, zwingt zur Verwendung von Wechselstrom oder Schutzelektrolyten. In dieser Untersuchung ist Wechselstrom gewählt worden. Das Verfahren, den Halleffekt mit Wechselstrom zu messen, ist grundsätzlich von Des Coudres[1]) angegeben.

Neben der Vermeidung von Metallbrückenbildung hat das Verfahren den weiteren Vorteil[2]), daß die Hallelektroden nicht auf derselben Spannungslinie zu liegen brauchen, bzw. bei Vorhandensein einer Spannungsdifferenz zwischen den Hallelektroden keine Kompensation erforderlich ist. In unserem Falle ist dieser Umstand deswegen so besonders wertvoll, weil das zur Untersuchung gelangende Material einen verhältnismäßig hohen Widerstand besitzt. Die sonst übliche Hintereinanderschaltung von Meßplatte und Magnetfelderzeuger ist für unseren Fall nicht angängig, da die Ag_2S-Platten nicht mit den für einigermaßen starke Magnetfelder erforderlichen Stromstärken belastet werden können. Magnetfelderzeuger und Platte wurden deshalb parallel geschaltet.

Für die Messungen mit Wechselstrom bildet ebenfalls die Gleichung (1) die Grundlage. Die Hallspannung P ändert ihre

1) Th. Des Coudres, Phys. Ztschr. 2. S. 586. 1901.

2) Überdies liefert das Wechselstromverfahren unmittelbar den *isothermen* Halleffekt, vgl. Hdb. d. Phys. XIII. S. 236.

Richtung sobald das Magnetfeld $\mathfrak{H}$ seine Richtung ändert, ferner ändert sie ihre Richtung, sobald der Primärstrom i umkehrt. Ändert man daher *gleichzeitig* die Richtung von Primärstrom und Magnetfeld, so erhält man eine Gleichspannung bzw. einen Gleichstrom im Hallkreis. Für jeden Zeitpunkt haben wir für die Hallspannung

$$P_t = \frac{R \cdot i_t \cdot \mathfrak{H}_t}{d}.$$

also

$$\bar{P} = \frac{1}{T}\int_0^T P_t\,dt = \frac{R}{d} \cdot \mu \cdot \frac{1}{T} \cdot \int_0^T i_t \cdot \mathfrak{H}_t \cdot dt.$$

Das Magnetfeld $\mathfrak{H}_t$ wird vom Strom J_t erzeugt, von dem der Primärstrom i_t abgezweigt ist, und zwar in einer eisenlosen Spule von n Windungen pro Zentimeter. Es ist also

$$\mathfrak{H}_t = J_t \cdot n = q \cdot i_t \cdot n,$$

wobei $q = \frac{J}{i}$.

Es ist demnach

$$\bar{P} = R \cdot \frac{\mu \cdot n \cdot q}{d} \cdot \frac{1}{T}\int_0^T i_t^2\,dt.$$

(3) $$\bar{P} = R \cdot \frac{\mu \cdot q \cdot n}{d} \cdot i_{\text{eff}}^2.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß Primärstrom i_t und Magnetfeldstrom J_t phasengleich sind. An sich wird jedoch zwischen den beiden Stromkreisen I und II eine Phasenverschiebung bestehen.

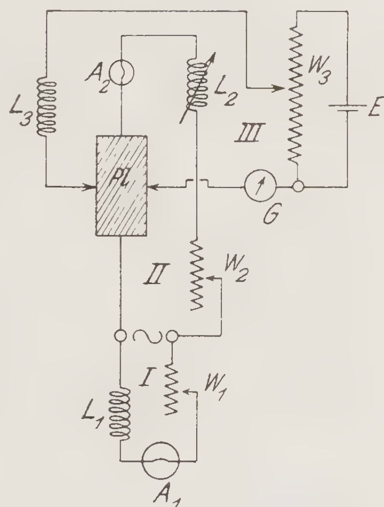
Die Bedingung für Phasengleichheit lautet

$$\frac{L_{\text{I}}}{w_{\text{I}}} = \frac{L_{\text{II}}}{w_{\text{II}}}.$$

Man hat also das Verhältnis der Ohmschen Widerstände w gleich dem Verhältnis der Selbstinduktionen L zu machen. Zu diesem Zweck wurde in den Primärstromkreis eine änderbare Selbstinduktion gelegt. Die Selbstinduktion wurde so lange verändert, bis der durch die Hallspannung im Galvanometer hervorgerufene Ausschlag einen Höchstwert erreichte.

In der Fig. 2 ist die Meßanordnung schematisch dargestellt. Der Stromkreis I mit Magnetfeldspule L_1, Wechsel-

stromamperemeter A_1 und Schieberwiderstand w_1 ist parallel dem Stromkreis II mit Platte *Pl*, veränderbarer Selbstinduktion L_2, Wechselstromamperemeter A_2 und Widerstand w_2 gelegt. Im Hallstromkreis III liegen die große Selbstinduktion L_3 und das Galvanometer *G*. Ein Präzisionskurbelwiderstand w_3, über den der Akkumulator *E* kurz geschlossen war, diente zur Messung der Spannungsempfindlichkeit des Hallkreises. Das Galvanometer *G* war ein astatisches Instrument von einer Normalempfindlichkeit von rund 2000 und einem Widerstand von rund 40 Ohm. Da das Instrument bei der verwandten Periodenzahl (50 Hertz) als Vibrationsinstrument wirkte und deshalb keine brauchbare Ablesung gestattet hätte, mußte in den Hallkreis die große Selbstinduktion L_3 (100 Henry) gelegt werden.



Meßanordnung für Halleffekt (schematisch)
Fig. 2

Der Ofen war folgendermaßen gebaut: Ein etwa 50 cm langes, 3,5 cm weites Rohr wurde mit einer dünnen, mit Wasserglas getränkten Asbestschicht umkleidet. Diese Schicht trug die Heizwicklung, die wieder mit einer Asbestschicht umgeben war. Eine wasserdurchflossene Kupferspirale umgab die Mitte des Ofens in einer Länge von etwa 20 cm. Das ganze, Ofen mit Kühlschlange wurde in den Hohlraum der Magnetfeldspule L_1 gebracht. Die Kupferspirale schützte einerseits die Magnetfeldspule vor Erwärmung, andererseits gewährleistete sie Temperaturkonstanz über einen größeren Bereich des Ofens.

Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Kupferkonstantanthermoelements, das an bekannten Schmelz- und Siedepunkten geeicht war. Die Genauigkeit der Temperaturablesung betrug 0,2° C. Die Meßplatten wurden in einer besonderen Vorrichtung (Fig. 3) an einem langen, dünnen Stiel

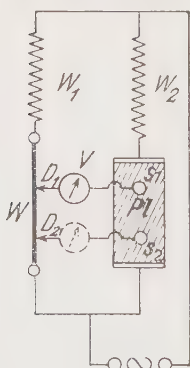
aus Porzellan in die Mitte des Ofens und der Spule gebracht. Das Magnetfeld der Spule wurde durch Rechnung und Induktion ermittelt. Die Einspannvorrichtung für die Platte ist aus den Figg. 3a und b ersichtlich. Der Porzellanstiel *s* trägt die Messingplatte *a*, die die Größe der Meßplatte hat. Zur Isolation liegt zwischen Meßplatte *c* und Auflagefläche *a* die Glimmerscheibe *b*. Der Bügel *f* trägt die Doppelschraube *g*, die sowohl zur Anpressung der Silber- bzw. Platinplatte *d* an die Meßplatte *c* dient, als auch zur Stromzuführung. Der Bügel *f* ist auf seiner Innenseite mit Glimmer belegt. Zwei Bügel *i* (Fig. 3b) werden seitlich mittels der Schraube *l* an der Platte als Hallelektroden festgeschraubt. Bügel *f* mit Schraube ist in Fig. 3a nur einmal gezeichnet. Am anderen Ende der Platte ist ein gleicher angebracht.



Einspannvorrichtung für die Meßplatte
Fig. 3

b) Widerstand

Da bei Halbleitern Übergangswiderstände, die die Meßresultate fälschen können, von großer Bedeutung sind, kam für die Messung nur ein Kompensationsverfahren in Frage. Selbstverständlich wird ebenfalls mit Wechselstrom gemessen. Folgende Schaltung erwies sich für die Messungen geeignet (vgl. Fig. 4): Zwei gegenüber den zu messenden große, einander gleiche Widerstände w_1 und w_2 wurden einander parallel gelegt. In Reihe mit dem einen Widerstand w_2 etwa, war die Meßplatte *Pl* gelegt, mit dem anderen ein Meßdraht *w* von geeignet gewähltem Widerstand. Zwei platinüberzogene Schneiden S_1 und S_2 waren mit je einer Stelle D_1 und D_2 auf dem Meßdraht über ein Vibrationsinstrument *V* verbunden.



Meßanordnung für den Widerstand
Fig. 4

Als Vibrationsinstrument diente ein Saitengalvanometer mit permanentem Magneten. Als Ofen diente derselbe, der für die Halleffektsmessungen benutzt wurde.

§ 5. **Ausführung der Messungen**

a) Halleffekt

Die Spannung, die im Hallkreis bei Einschaltung des Magnetfeldes auftrat, wurde durch den Dauerausschlag des Nadelgalvanometers gemessen. Das Magnetfeld wurde stets kommutiert und die Hälfte des hierbei auftretenden Dauerausschlages genommen. Kurz vor und nach jeder Messung erfolgte die Messung der Spannungsempfindlichkeit des Hallkreises. Sie betrug im allgemeinen unterhalb des Umwandlungspunktes $2 \cdot 10^{-6}$—$5 \cdot 10^{-7}$ Volt/Skt.; oberhalb des Umwandlungspunktes $2 \cdot 10^{-7}$—$5 \cdot 10^{-8}$ Volt/Skt. Der Primärstrom wurde dem Widerstand der Platte entsprechend gewählt und möglichst klein gehalten, um Temperaturerhöhungen beim Stromdurchgang zu vermeiden. Wir begnügten uns mit 20—30 Skalent. Galvanometerausschlag unterhalb, und sogar mit 10—20 Skalent. oberhalb 179^{0}. Unterhalb des Umwandlungspunktes genügten dazu Primärströme von 2—10 mA, oberhalb von 30—40 mA. Erschütterungen, die trotz Verwendung von Juliusaufhängung durch eine unmittelbar benachbarte Fabrik hervorgerufen wurden, zwangen dazu, die Messungen in den Abend- und Nachtstunden auszuführen. Die Ablesungen erfolgten, wenn die Temperatur des Ofens konstant war und angenommen werden konnte, daß die Meßplatte die Temperatur des Ofens hatte. Die Temperaturkonstanz war im allgemeinen in einer Stunde erreicht. Aus den angeführten Gründen erstreckten sich die Messungen an einzelnen Platten oft über mehr als eine Woche. Die in den Meßergebnissen angegebenen Werte sind Mittelwerte von jeweils mindestens 5 Ablesungen. Es wurde Wert darauf gelegt, daß zwischen den einzelnen Meßpunkten die Platte wieder auf Zimmertemperatur gebracht wurde, um sicher zu gehen, daß keine irreversiblen Veränderungen eintreten, insbesondere bei der Überschreitung des Umwandlungspunktes.

b) Widerstand

Da das zur Verfügung stehende Vibrationsinstrument nicht sehr empfindlich war (10^{-5} Volt/Skt.), mußte mit verhältnismäßig hohen Stromstärken gemessen werden, um eine scharfe Einstellung des Brückenläufers zu erzielen. Für die Messungen unterhalb des Umwandlungspunktes genügten 1—2 mA, oberhalb des Umwandlungspunktes wurde mit 15 bis 30 mA gearbeitet. Der Wechselstromgenerator war derselbe, der für die Halleffektsmessungen verwandt wurde (50 Hertz). Im allgemeinen betrug die Primärspannung 30 Volt. Zunächst wurde, wenn die Temperaturkonstanz erreicht war, die *eine* Kontaktstelle der Platte über das Vibrationsinstrument mit der entsprechenden auf dem Brückendraht verbunden und der Läufer so lange verschoben, bis der Instrumentkreis stromlos war. Die beiden anderen entsprechenden Kontaktstellen auf Platte und Brückendraht sind dabei nicht miteinander verbunden. Alsdann wurden die letzteren miteinander verbunden und ebenso wie das erstemal verfahren. Auch hier wurde die Platte zwischen den einzelnen Meßpunkten im allgemeinen auf Zimmertemperatur gebracht.

§ 6. Die Meßergebnisse und ihre Kritik

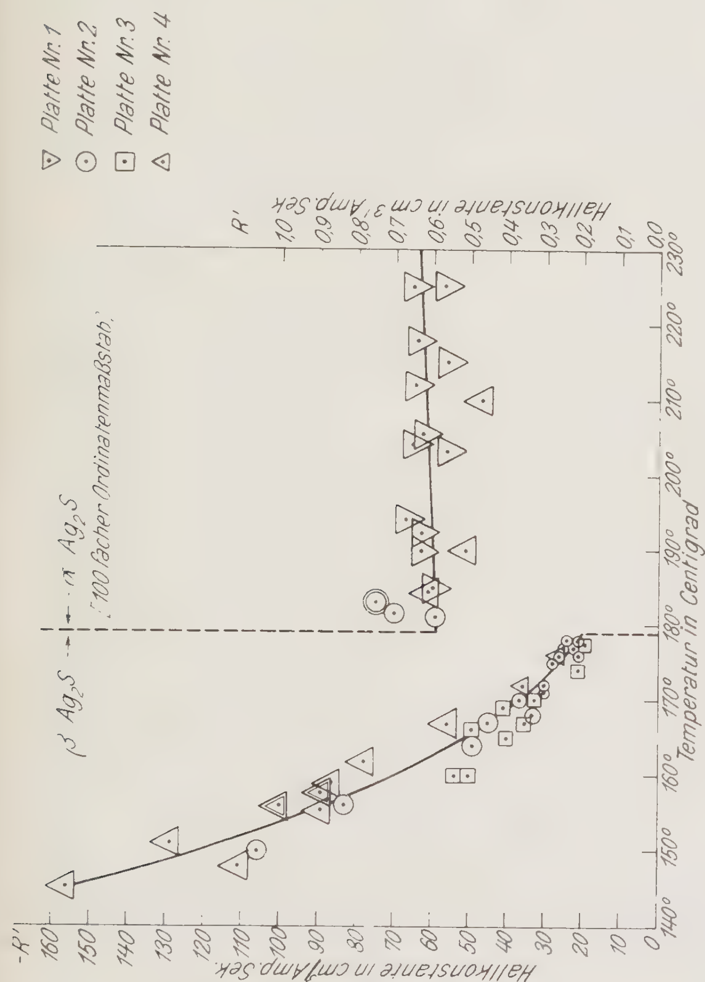
a) Halleffekt

Die endgültigen Messungen wurden für den Halleffekt an den Platten 1—4 angestellt. Die Ergebnisse sind in der Fig. 5 eingetragen. Die Meßpunkte für alle 4 Platten streuen um die willkürlich ausgezogene Kurve. Ein sicherer Unterschied für Platten verschiedener Herkunft besteht nicht. Der Umwandlungspunkt ist durch einen Sprung der Hallkonstanten gekennzeichnet und ließ sich durch Halleffektsmessungen bei 179 ± 1^0 bestimmen.

Da an jeder Platte die einzelnen Werte völlig durcheinander, vor allem auch im Wechsel von α- und β-Modifikation und unter Zwischenschaltung von Abkühlung zur Zimmertemperatur gemessen sind, halten wir die Reproduzierbarkeit für bemerkenswert gut.

Die Streuung der Meßpunkte an ein- und derselben Platte sind durch verschiedene Umstände bedingt; im wesentlichen

dürfte es sich um Temperaturschwankungen und -ungenauigkeiten der Temperatur- und Galvanometerablesungen handeln. Wir schätzen die Schwankungen der Temperatur während einer



Ergebnisse der Halleffektsmessungen

Fig. 5

für eine Halleffektsmessung ausreichenden Zeit auf ± 0,5°, die Fehler in der Temperaturbestimmung selbst auf etwa ± 0,25°: bei der starken Temperaturabhängigkeit der Hallkonstanten des β-Ag_2S dürfte die Streuung vor allem hier-

durch verursacht sein. Beim α-Ag_2S dagegen dürften die Galvanometerablesungen mehr ins Gewicht fallen, da die Schwankungen des Galvanometer-Nullpunktes infolge Erschütterungen und wechselnder Thermokräfte fast von gleicher Größenordnung waren wie die Halleffektsausschläge.

Die Messungen zeigen, daß die Hallkonstante R' in der β-Modifikation von rund -50 cm³/Amp.sec bei 145° auf rund -20 cm³/Amp.sec bei 178° abnimmt, bei der Umwandlung sprunghaft auf rund $^1/_{35}$ des letztgenannten Wertes sinkt und in der α-Modifikation ziemlich konstant (es wurde nur bis 225° gemessen) den Wert $-0{,}6$ cm³/Amp.sec besitzt.

Es ist völlig sicher, daß auch in der α-Modifikation ein normaler Halleffekt erhalten bleibt. In beiden Modifikationen liegt er im Sinne einer Elektronenablenkung; R' ist negativ.

Zur Sicherung der Ergebnisse wurden im Hinblick auf Tubandts Warnungen vor Silberfäden drei ergänzende Versuche gemacht:

1. Wurde eine weitere Platte (Nr. 8), durch die noch kein Strom geflossen war, mit reinen AgJ-Elektroden beiderseits versehen, auf eine Temperatur oberhalb des Umwandlungspunktes erhitzt und unmittelbar nach Einschaltung des Primärstromes (ebenfalls Wechselstrom von 50 Hertz) gemessen. Die Hallkonstante hatte die gleiche Größe, wie an den anderen Platten ohne Verwendung von Schutzelektroden.

2. An den Platten Nr. 2 (gepreßtes Pulver) und Nr. 4 (kristallin) wurde nachträglich eine Gleichstromelektrolyse oberhalb des Umwandlungspunktes vorgenommen. Die Elektrodenanordnung war dabei folgende:



Ag-Anode—α-Ag_2S—α-AgJ—Pt-Kathode.

Innerhalb der erzielten Meßgenauigkeit von 1 Proz. erwies sich bei der Elektrolyse das Faradaysche Gesetz erfüllt. Die Pt-Kathode nebst AgJ hatten bspw. um 20 mg zugenommen, während die Ag-Anode um 20 mg verloren hatte; das Gewicht des Ag_2S hatte sich nicht geändert.

Nach Vornahme der Elektrolyse wurde an beiden Platten erneut der Halleffekt gemessen. Die Werte sind in Fig. 5 mit doppelter Rahmung eingetragen; sie stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den vor der Elektrolyse erhaltenen überein.

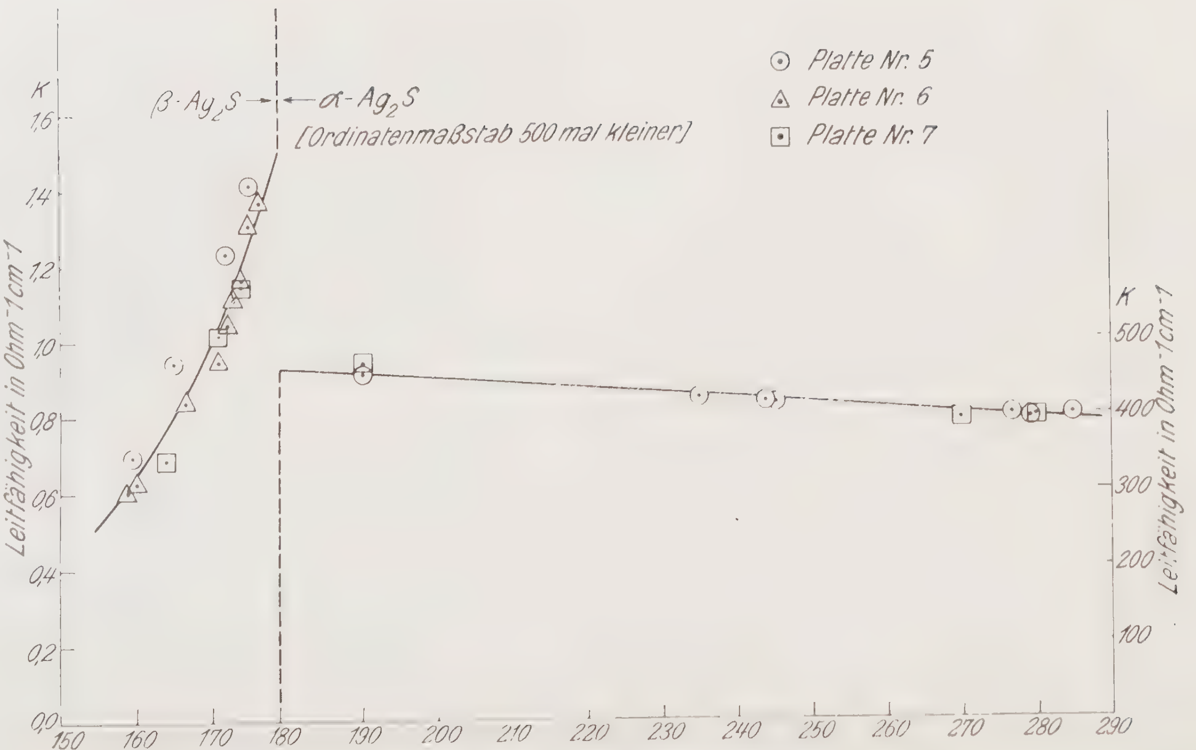
3. Eine Platte aus gepreßtem Pulver (Nr. 2) wurde nach Beendigung der Wechselstrommessungen *absichtlich* einem Gleichstrom unterhalb 179° ohne Schutzelektroden ausgesetzt. Der Widerstand sank dabei auf rund $^1/_5$ seines ursprünglichen Wertes. Diese Platte zeigte nachträglich einen Halleffekt bei 170°, der auch nur rund $^1/_5$ seines vorherigen Wertes hatte. Oberhalb des Umwandlungspunktes konnte überhaupt kein Halleffekt mehr nachgewiesen werden. Diese Feststellung zeigt, daß unter keinen Umständen der beobachtete Halleffekt auf Silberbeimengungen zurückgeführt werden kann; überdies hat Silber eine besonders kleine Hallkonstante.

Auch an einer dünnen Ag_2S-Schicht wurden oberhalb des Umwandlungspunktes einige Messungen angestellt; unterhalb des Umwandlungspunktes waren die erreichbaren Primärströme zu klein. Die Messungen beschränken sich darauf, einen Halleffekt und seine Konstanz im Bereich von 180—225° nachzuweisen. Auf Absolutmessungen wurde verzichtet, da es zweifelhaft erscheint, ob die durch Einwirkung von H_2S auf eine chemisch niedergeschlagene Ag-Schicht gebildete Ag_2S-Schicht allen Anforderungen an Reinheit genügt.

b) Leitfähigkeit

Die endgültigen Widerstandsmessungen wurden an den Platten 5, 6 und 7 ausgeführt; die Ergebnisse sind in Fig. 6 eingetragen. Der Widerstand sinkt in der β-Modifikation mit steigender Temperatur erheblich, jedoch etwas langsamer als die Hallkonstante. Die Umwandlung $\beta \rightleftarrows \alpha$ ist durch einen riesigen Sprung der Leitfähigkeit ausgezeichnet: Das α-Ag_2S hat am Umwandlungspunkt eine rund 310 mal größere Leitfähigkeit als das β-Ag_2S. Durch Widerstandsmessungen ließ sich der Umwandlungspunkt noch schärfer als durch Halleffektsmessungen festlegen, nämlich auf $\pm 0{,}3°$. In α-Ag_2S nimmt der Widerstand mit weiterer Temperatursteigerung wieder langsam zu; merkwürdigerweise ziemlich genau proportional der absoluten Temperatur!

Während Platten 6 und 7 als β-Ag_2S gut übereinstimmende Leitfähigkeit zeigten, war sie bei Platte 5 etwa 10 Proz. größer. Wir vermuten den Grund dafür darin, daß Platte 5 aus



Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

Fig. 6

größeren Kristallen bestand; falls diese Vermutung zutrifft, wäre bei β-Ag_2S-Einkristallen eine noch höhere Leitfähigkeit zu erwarten. Für α-Ag_2S bestanden keine sicheren Leitfähigkeitsverschiedenheiten für die verschiedenen Proben.

Wir betrachten als wesentlich, daß trotz mehrfachem Erhitzen über den Umwandlungspunkt und Abkühlen auf Zimmertemperatur und trotz stundenlanger Belastung mit etwa 20 mA Wechselstrom niemals irreversible Änderungen der Leitfähigkeit beobachtet wurden. Stets stimmten die Werte bei Wiederholung innerhalb der Fehlergrenzen mit den vorher erhaltenen überein.

Die von uns gefundenen hohen Leitfähigkeitswerte haben demnach auf keinen Fall ihren Grund in der Bildung von Silberfäden. Daß sie mit einem winzigen *Schwefel*überschuß, wie er mit der Analyse (vgl. S. 237) verträglich ist, zusammenhängen soll, ist unwahrscheinlich und änderte überdies nichts an ihrer Merkwürdigkeit.

Man muß bedenken, daß selbst bei geschmolzenen Salzen noch nie Leitfähigkeiten über 5 $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ beobachtet sind, während wir hier dem Wert 500 $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ nahe kommen. Unser Wert stimmt einigermaßen mit dem von Baedeker[1]) an dünnen Ag_2S-Schichten auf Glas (60 mμ dick) erhaltenen überein; Baedeker findet am Umwandlungspunkt für α-Ag_2S 550—625 $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$; da solche dünne Schichten vermutlich nicht so einwandfrei sind, wie unsere kristallinen Platten, halten wir unsere Werte für zuverlässiger.

Später hat Urasow[2]) an erstarrter Schmelze von Ag_2S sowohl oberhalb wie unterhalb des Umwandlungspunktes die Leitfähigkeit gemessen. Er findet am Umwandlungspunkt nur einen Sprung 1:10 und viel kleinere Leitfähigkeitswerte für α-Ag_2S als wir. Da seine Messungen neuerdings als zuverlässig angesehen und benutzt worden sind, müssen wir darauf hinweisen, daß sie offenbar durch verschiedene Fehlerquellen beeinträchtigt sind. Wir denken dabei weniger an den geringfügigen Silberüberschuß in seinem Material, als an un-

1) K. Baediker, Ann. d. Phys. 22. S. 749. 1907.

2) G. Urasow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 51. S. 311. 1919.

genaue Temperaturbestimmung, Temperaturungleichmäßigkeiten und unzweckmäßiges Meßverfahren. Erstere ergibt sich aus seiner Bestimmung des Umwandlungspunktes bei 175°: die Ungleichmäßigkeit schließen wir daraus, daß an Stelle einer sprunghaften Leitfähigkeitsänderung eine allmähliche beobachtet wird; auch oberhalb der Umwandlungstemperatur findet Urasow noch erhebliche Steigerung der Leitfähigkeit: schließlich halten wir es nicht für möglich mit gewöhnlicher Wheatstonescher Brücke und Telephon derart kleine Widerstände hinreichend genau zu messen. Wenn wir unsere Leitfähigkeitswerte zugrunde legen, wäre nämlich der wahre Widerstand des Urasowschen Präparates oberhalb 179° auf rund 0,1 Ohm zu schätzen.

§ 7. Ergänzende Messungen an α-AgJ

Die Halleffektsmessungen an α-AgJ führten, wie gleich bemerkt sei, zu *keiner* Feststellung eines Halleffekts. Zunächst wurde mit der für die Ag_2S-Messungen erbauten Anordnung gemessen und zwar kamen sowohl gepreßte Pulver als auch geschmolzenes Material zur Verwendung. Bei diesen Messungen ergab sich, daß eine etwaige Hallkonstante R' sicher kleiner als 10 bei 150° ist. Eine niedrigere Grenze für R' ließ sich mit dieser Anordnung nicht erreichen. Es wurden dann die Messungen auf dünne AgJ-Schichten auf Glas ausgedehnt. Die Schichten wurden durch chemisches Versilbern der Glasoberfläche und nachträgliches Jodieren erhalten. Die Messungen erfolgten mit Gleichstrom und AgJ-Schutzelektroden[1]) (aus gepreßtem Pulver) unter Anwendung eines Elektromagneten. Die Feldstärke betrug etwa 3000 Amp. Wdg./cm; ein Hartmann & Braun Drehspulinstrument von etwa 10^{-11} Amp./Skt. Empfindlichkeit bei 100000 Ohm äußerem Widerstand diente als Meßinstrument. Auch mit dieser Anordnung konnte kein Effekt festgestellt werden. R' ergab sich dadurch sicher kleiner als 0,03 cm^3/Amp.sec bei etwa 160°. Anschließend an die Hall-

1) Auffallend war uns, daß dünne AgJ-Schichten oberhalb des Umwandlungspunktes (144,6°) ebenfalls Metallbrückenbildung zeigen. Ob mangelnde Reinheit oder die Feinheit der Schicht daran Schuld hat, sei dahingestellt.

effektsmessungen wurden Widerstandsmessungen an dünnen AgJ-Schichten auf Glas vorgenommen. Wir maßen 1,10 $\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei 163,5°, 1,19 bei 190°, 1,23 bei 203,5°. Diese Werte für die Leitfähigkeit liegen etwa 30 Proz. unterhalb der Tubandtschen Werte, die an kompaktem Material gemessen sind.[1] Dies ist wohl einfach auf die lockere Struktur der dünnen Schichten zurückzuführen; wir messen daher auch diesen Widerstandswerten keine besondere Bedeutung zu. Bemerkenswert erscheint uns aber, daß hier umgekehrt wie beim α-Ag_2S mit steigender Temperatur die Leitfähigkeit weiter anwächst.

§ 8. **Schlußfolgerungen**

Die Ergebnisse der Halleffekts- und Leitfähigkeitsmessungen am Ag_2S lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

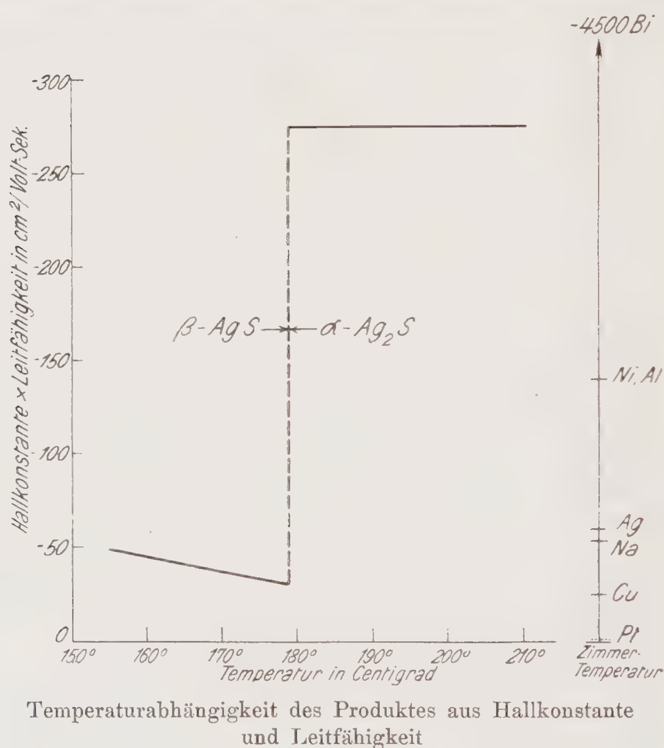
Die Temperaturabhängigkeit von Hallkonstante und Leitfähigkeit ist nahezu entgegengesetzt, so daß das Produkt beider leidlich konstant ist; in der α-Modifikation ist es jedoch rund 7 mal größer als in der β-Modifikation, eine Abnahme des Produktes $R' \cdot \varkappa$ mit steigender Temperatur in der β-Modifikation mag mit der Änderung des Verhältnisses von Ionen- und Elektronenleitung zusammenhängen. Hallkonstante und Leitfähigkeit ändern sich am Umwandlungspunkt sprunghaft. Die absolute Größe der Hallkonstante ist weitgehend unabhängig davon, ob das Ag_2S fein- oder grobkristallin ist; die Leitfähigkeit scheint bei grobkristallinem β-Ag_2S etwas besser zu sein, als bei feinkristallinem. Die Hallkonstante ist negativ, d. h. sie entspricht der Ablenkung *negativer* Träger.

Der Wert der Hallkonstante entspricht unter der Berücksichtigung der Leitfähigkeit dem an einwandfrei metallischen Leitern gemessenen. Dies ist aus Fig. 7 ersichtlich, in der die Produkte aus Hallkonstante und Leitfähigkeit für Ag_2S in Abhängigkeit von der Temperatur und zum Vergleich einige entsprechende Werte[2] für Metalle mit gleichfalls negativer Hallkonstante eingetragen sind. Den beiden Geraden für Ag_2S liegen die in Figg. 5 und 6 ausgezogenen Kurven zugrunde;

1) C. Tubandt u. E. Lorenz, Ztschr. f. phys. Chem. 87. S. 513. 1914.

2) Entnommen bzw. berechnet nach K. Siebel, Die Elektrizität in Metallen, Heft 62 der Smmlg. Vieweg, 1922.

die Meßgenauigkeit reicht natürlich keineswegs aus, um zu entscheiden, ob wirklich im Fall des α-Ag_2S genaue Temperaturunabhängigkeit und im Fall des β-Ag_2S genau lineare Abhängigkeit besteht, wie sie durch die mehr oder weniger willkürliche Führung der ausgezogenen Kurven in Figg. 5 und 6 erzielt worden ist. Nach Größe und Art des Halleffekts



Temperaturabhängigkeit des Produktes aus Hallkonstante und Leitfähigkeit

Fig. 7

würde man unbedingt auf Elektronenleitung in beiden Formen des Ag_2S schließen. Dieser Schluß wird bestärkt durch das Fehlen eines Halleffektes im α-Jodsilber. Hier ist $R' \cdot \varkappa$, wenn überhaupt ein Halleffekt vorliegen sollte, jedenfalls kleiner als 0,03, also um mindestens 3 Zehnerpotenzen kleiner als in allen sonst beobachteten Fällen!

Wollte man den Halleffekt im Sinne der Donnanschen Theorie auf Ionenwanderung zurückführen, so stünde man

erstens vor der Schwierigkeit des falschen Vorzeichens: Nach Tubandt wandern nur die positiven Ag-Ionen, das Vorzeichen der Hallkonstante verlangt negative Ladungsträger; zweitens errechnete sich aus Gleichung (2) eine Ionenbeweglichkeit von $u \sim 10^3$ cm/sec|Volt/cm, die die sonst bekannten Ionenbeweglichkeiten um 6 Zehnerpotenzen übertrifft. Auf dem Boden der Donnanschen Theorie lassen sich also die Versuchsergebnisse keinesfalls deuten.

Wenn wir uns somit gezwungen sehen, Elektronenleitung auch im Fall des α-Ag_2S anzunehmen, so bedeutet das noch keinen unbedingten Widerspruch zu den Ergebnissen von Tubandt und seinen Mitarbeitern. Nehmen wir beispielsweise an, daß die Elektronenleitung in beiden Modifikationen den gleichen Wert hat und der Leitfähigkeitszuwachs nur dem Ionenteil der Leitung zuzuschreiben ist, so würde in der regulären Form nur noch etwa $1\,^0/_{00}$ des Stromes von Elektronen getragen sein. Ein solch kleiner Bruchteil mag immerhin in die Fehlergrenzen der Überführungsmessungen fallen. Bei diesen handelt es sich um die Bestimmung einer sehr kleinen Differenz mit allen Unsicherheiten einer Differenzbestimmung, während unser Meßverfahren die Elektronenleitung unmittelbar nachzuweisen scheint. Eine Deutung unserer Messungen durch Unreinheit des Materials müssen wir aus den oben angegebenen Gründen ablehnen.

Wenn sich dieser Widerspruch zwischen Tubandt und uns vielleicht auch in der angegebenen Weise behebt, so ist damit doch das Rätsel der Elektrizitätsleitung im Schwefelsilber keineswegs gelöst. Unter Zugrundelegung unserer Leitfähigkeitswerte und der sicher noch zu günstigen Annahme, daß alle Ag-Ionen wandern, errechnet sich nämlich eine Ionenbeweglichkeit für das $\overset{+}{Ag}$-Ion von 0,085 cm/sec|Volt/cm.

Diese Zahl wird noch entsprechend größer, wenn nur ein Bruchteil der Ag-Ionen wandert. Da selbst das Wasserstoffion in wäßriger Lösung nur eine Beweglichkeit von 0,003 besitzt, erscheint uns diese rechnungsmäßige Riesenbeweglichkeit des Ag-Ions im festen Ag_2S als ein deutlicher Hinweis dafür, daß nicht der gewöhnliche Mechanismus einer Ionenleitung vorliegt.

Auf diese Fragen werden weitere Mitteilungen des Erlanger Institutes eingehen.

Hrn. Professor Dr. B. Gudden bin ich für die Anregung zu dieser Untersuchung und seine dauernde Hilfe in Rat und Tat bei der Durchführuug verpflichtet.

Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft und ihrem Elektrophysikausschuß haben wir für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung herzlich zu danken.

Lebenslauf

Ich bin am 20. Mai 1903 in Waiblingen (Württbg.) als Sohn des Andreas Klaiber und seiner Frau Elise geboren. In den Jahren 1910—13 besuchte ich die Volksschule, von 1913—1918 die Realschule in Waiblingen; alsdann bis zur Ablegung der Reifeprüfung die Oberrealschule in Stuttgart-Cannstatt. Ohne Unterbrechung studierte ich dann Physik an der Technischen Hochschule in Stuttgart und an den Universitäten zu Heidelberg, Tübingen und Erlangen.

Ich besitze die württembergische Staatsangehörigkeit.
